

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-245706
(43)Date of publication of application : 24.09.1996

(51)Int.Cl.

C08F 2/24

C08F 2/24

C08F 2/24

(21)Application number : 07-078451

(71)Applicant : UNITIKA CHEM KK

(22)Date of filing : 10.03.1995

(72)Inventor : KASAI MASATOSHI
ISHIDA TEI
NAKAJIMA TAKASHI
NOGUCHI HIROSHI

(54) PRODUCTION OF AQUEOUS EMULSION EXCELLENT IN MECHANICAL STABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an emulsion capable of stably and smoothly conducting the emulsion polymerization of an acrylic monomer, styrene-based monomer and/or diene-based monomer, and also excellent in the mechanical stability required for pressure-sensitive adhesives, mortar modifiers, etc.

CONSTITUTION: When an emulsion polymerizing at least one kind of ethylenic unsaturated monomer selected from acrylic monomers, styrene-based monomers and diene monomers, 0.1-20 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the monomer(s), of polyvinyl alcohol is added to the reaction system within a time interval from polymerization initiation to aging initiation, thus obtaining the objective aqueous emulsion.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245706

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

| | | | |
|---|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁶ C 0 8 F 2/24 | 識別記号 MBM MBP MBQ | 序内整理番号 F I C 0 8 F 2/24 | 技術表示箇所 M B M M B P M B Q |
|---|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平7-78451
 (22)出願日 平成7年(1995)3月10日

(71)出願人 59104685
 ユニチカケミカル株式会社
 大阪府堺市榮港新町3丁11番地
 (72)発明者 河西 将利
 大阪府堺市若松台1-2-1-210
 (72)発明者 石田 順
 大阪府堺市若松台1-2-1-103
 (72)発明者 中島 隆
 大阪府堺市若松台1-2-5-502
 (72)発明者 野口 博司
 大阪府大阪市福島区福島4-1-79-703
 (74)代理人 弁理士 大島 道男

(54)【発明の名称】機械的安定性に優れた水性エマルジョンの製造方法

(57)【要約】

【目的】 アクリル系単量体、ステレン系単量体およびジエン系単量体の乳化重合を阻害することなく、安定に行うことができ、しかも粘着剤およびモルタル改良剤等に必要な機械的安定性に優れたエマルジョンを得ることのできる方法を提供する。

【構成】 アクリル系単量体、ステレン系単量体、ジエン系単量体より選ばれた少なくとも1種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際して、重合反応が開始して以後、熟成を開始するまでの間に、単量体100重量部に対して0.1~20重量部のポリビニルアルコールを添加する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル系単量体、ステレン系単量体、ジエン系単量体より選ばれた少なくとも 1 種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際して、重合反応が開始して以後、熟成を開始するまでの間に、前記単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部のポリビニルアルコールを添加することを特徴とする水性エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【00001】

【産業上の利用分野】 本発明は、重合安定性および機械的安定性などに優れ、粘着剤やモルタル添加剤などに適した水性エマルジョンの製造方法に関するものである。

【00002】

【従来の技術】 従来、アクリル系単量体、ステレン系単量体、ジエン系単量体の乳化重合に際し、乳化剤としてはアニオン系およびノニオン系界面活性剤が用いられているが、酢酸ビニル単量体の乳化重合の際に用いられるポリビニルアルコール等の保護コロイド剤は使用されていない。このような方法で製造されたエマルジョンは、機械的安定性が劣り、またエマルジョンの粘度が低いため、一部の用途を除き増粘剤を添加する必要があり、そのための操作が複雑になるという問題があった。

【00003】

【発明が解決しようとする課題】 一般的に酢酸ビニル単量体の乳化重合で行われるように、エマルジョン粒子表面にポリビニルアルコールなどの水溶性高分子を化学的に接着させることにより、安定性が優れたエマルジョンを得ることができ、ポリビニルアルコールの重合度、融解度を変えることにより、所望のエマルジョン粘度が得られることが知られている。しかしながら、アクリル系単量体、ステレン系単量体およびジエン系単量体は酢酸ビニル単量体と比べてラジカル反応性が小さく、ポリビニルアルコールの存在下では乳化重合の初期反応が起こりにくいため、重合時の安定性にも乏しく、得られたエマルジョンも機械的安定性が得られないという問題があった。

【00004】 特開平6-179705号公報には、アクリル系単量体、ステレン系単量体およびジエン系単量体の乳化重合の際に、保護コロイド剤として末端にメルカプト基を有するポリビニルアルコールを用い、エマルジョン粒子と化学的に反応させることにより、上記の単量体よりエマルジョンを製造する方法が提案されているが、メルカプト基を有するポリビニルアルコールは汎用ポリビニルアルコールに比較して原料が高価であり、しかも製造工程が煩雑になることからコストが高くなり、このような方法で得られたエマルジョンの用途が限定されるという問題があり、汎用のポリビニルアルコールを保護コロイド剤として用いたアクリル系、ステレン系およびジエン系のエマルジョンが望まれていた。

【00005】

【課題を解決するための手段】 本発明の機械的安定性の優れた水性エマルジョンの製造方法は、かかる課題を解決するものであって、アクリル系単量体、ステレン系単量体、ジエン系単量体より選ばれた少なくとも 1 種以上のエチレン性不飽和単量体の乳化重合に際して、重合反応が開始して以後、熟成を開始するまでの間に、前記単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部のポリビニルアルコールを添加することを特徴とするものである。

【00006】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の水性エマルジョンの製造において用いられるエチレン性不飽和単量体は、アクリル系単量体、ステレン系単量体、ジエン系単量体より選ばれた少なくとも 1 種以上であって、まず、アクリル系単量体としては、アクリル酸およびアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル等のアクリル酸エステルおよびアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチル

アクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸などのアクリルアミド系単量体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体等およびその誘導体、メタクリル酸およびメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステルおよびメタクリルアミド等のメタクリルアミド系単量体、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体等およびその誘導体が挙げられる。さらに、ステレン系単量体としては、ステレン、 α -メチルステレン、 β -スチレンスルホン酸などのステレン系単量体およびその誘導体などが挙げられ、ジエン系単量体としては、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジエン系単量体およびその誘導体が挙げられる。

【00007】 さらに、本発明の水性エマルジョンの製造において用いられるポリビニルアルコールは、水溶性であれば、平均重合度、融解度に制限はないが、重合度 5 ~ 10,000、さらには 100 ~ 3,000 が好ましい。また、融解度は 50 以上、さらには 65 モル%以上が好ましい。

【00008】 前記ポリビニルアルコールの使用量は、エチレン性不飽和単量体 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 15 重量部、より好ましくは 1 ~ 10 重量部である。ポリビニルアルコールの使用量が 0.1 重量部より小さい場合には、得られたエマルジョンの良好な機械的安定性が得られず、また 20 重量部より大きくても、添加効果が少なく、重合系の粘度が高くなり、均一に重合を進行することができなくなったり、重合熱の除去が不十分になってしまします。

【0009】アクリル系单量体、ステレン系单量体およびジエン系单量体の乳化重合の場合には、重合開始時に界面活性剤が使用される場合が多いが、必要に応じてこれらの界面活性剤を用いてよい。このとき用いる界面活性剤も特に制限ではなく、従来公知のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤を単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0010】本発明の効果は組み合わない範囲で、乳化重合の際に使用される他の保護コロイド剤および増粘剤、可塑剤、消泡剤などを重合時あるいは重合後に添加してもよく、エマルジョンに望まれる特性を付与することができる。

【0011】本発明において乳化重合の際に使用される重合開始剤としては、乳化重合に通常用いられる水溶性の單独開始剤あるいは水溶性のレドックス系開始剤が使用される。単独開始剤の例としては過酸化水素および過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が挙げられ、レドックス系開始剤としては

(a) 過酸化水素、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、過硫酸塩、過酢酸t-ブチル、過安息香酸t-ブチル等の中から選ばれた少なくとも1種、(b) Fe²⁺、Cr²⁺、V²⁺、Co²⁺、Tl³⁺、Cu⁺等の1電子移動を受けることのできる金属イオン、(c) ロンガリット、1-アスカルビン酸等の還元性物質が挙げられ、(a) と (b)、(a) と (b) と (c) の組み合わせで使用される。

【0012】本発明の水性エマルジョンの製造におけるアクリル系单量体、ステレン系单量体、ジエン系单量体より選ばれた少なくとも1種以上のエチレン性不饱和单量体の乳化重合においては、通常、前記单量体を連続添加しながら重合反応を進行させ、单量体の連続添加終了後に未反応の单量体の重合を促進するため反応系を重合温度あるいはそれ以上に加熱して残存する单量体を減少させる熟成と呼ばれる工程を行うが、本発明においては、ポリビニルアルコールの添加時期が重要であって、重合反応が開始して以後、熟成を開始するまでの間でなければならぬ。

【0013】熟成開始後にポリビニルアルコールを添加した場合やポリビニルアルコールを増粘剤として重合終了後に添加した場合には、ポリビニルアルコールは乳化重合したポリマーと物理的にしか吸着せず、得られたエマルジョンは機械的安定性に乏しいものになってしまふので、ポリビニルアルコールの添加時期は重合反応の反応中でなければならないのである。なお、ポリビニルアルコールの添加は例えば水溶液として添加することが望ましく、添加手段は連続、分割、あるいは一括のいずれでもよい。

【0014】このようにして、本発明の方法によりポリビニルアルコールを重合反応が開始して以後、熟成を開始するまでの間で添加することにより、アクリル系单量

体、ステレン系单量体およびジエン系单量体等の乳化重合を阻害することなく、安定に行なうことができ、しかも粘着剤およびモルタル改良剤等に必要な機械的安定性に優れたエマルジョンを得ることが可能である。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、エマルジョンの物性および性能は次のようにして求めた。

【0016】1. 固形分濃度

10 エマルジョンを106°Cで16時間乾燥して固形分重量を測定し、全エマルジョン重量に対する百分率で濃度を求めた。

【0017】2. 粘度

エマルジョンの粘度をB/H型粘度計を用いて30°C、10 rpmの条件下で測定した。

【0018】3. 平均粒子径

エマルジョン中の平均粒子径を遠心沈降式分布測定装置により測定した。

【0019】4. 重合安定性

20 エマルジョンを100メッシュ金網でろ過し、金網上に残留した凝固物を乾燥させ、凝固物の固形分重量を測定し、次式により凝固率(%)を算出した。
凝固率 = (凝固物の固形分重量 / エマルジョン中の全ポリマー重量) × 100

【0020】5. 機械的安定性

マロン式機械的安定性測定装置を用いて、試料50g、荷重10kg、1.5分間の条件下でエマルジョンに機械的負荷を与えた後、80メッシュの金網でろ過し、金網上に残留した凝固物の固形分重量を測定し、次式により凝固率(%)を求めた。

凝固率 = [(凝固物の固形分重量 / (50 × エマルジョンの固形分濃度)] × 100

【0021】本発明の実施例で用いるポリビニルアルコールは酢酸ビニル单量体の溶液重合で得たポリ酢酸ビニルをアルカリで鹹化することにより得たもので、重合度が480、1000、1700で鹹化度がそれぞれ8.0%、96.0%、98.5%のものを使用した。

【0022】実施例1

過流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水14.7重量部、アニオニン性界面活性剤NEWCOL T07S F(日本乳化剤(株)製)1.5重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5重量部を入れ、窒素雰囲気下で加熱して80°Cに昇温した。次に、アクリル酸ブチル1.0重量部を2時間かけて連続的に添加し、添加開始後、1.0～2.0分の間に反応液が青白く変色し、内温が一旦上昇することを確認し、その時点をもって重合開始時点とした。重合が開始して1時間後に3重量部のポリビニルアルコール(重合度1000、鹹化度96.0%)を水溶液として添加し、アクリル酸ブチルの連続添加終了後2

時間、熟成反応を行い、乳化重合を完結した。乳化重合に際しては、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度41.2重量%、粘度8,900mPa·s、平均粒子径0.5μの良好なポリアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0023】実施例2

ポリビニルアルコールを重合度1700、鹼化度9.8、5重量%のものに代えて使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度41.2重量%、粘度13,500mPa·s、平均粒子径0.55μのポリアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0024】実施例3

ポリビニルアルコールを鹼化度4.80、鹼化度8.8.0重量%のものに代えて使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度41.2重量%、粘度4,300mPa·s、平均粒子径0.48μのアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0025】実施例4

アクリル酸ブチル100重量部に代えて49重量部のメタクリル酸メチルと49重量部のアクリル酸2-エチルヘキシルと2重量部のアクリル酸を使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度41.1重量%、粘度16,000mPa·s、平均粒子径0.48μのアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0026】実施例5

アクリル酸ブチル100重量部に代えて50重量部のステレンと50重量部のアクリル酸2-エチルヘキシルの共重合单量体を使用した以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度41.0重量%、粘度6,200mPa·s、平均粒子径0.33μのアクリルーステレン系共重合エマルジョンが得られた。

【0027】実施例6

ポリビニルアルコールの添加量をアクリル酸ブチル100重量部に対して0.1重量部に代えた以外は実施例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度40.8重量%、粘度8200mPa·s、平均粒子径0.24μのポリアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0028】実施例7

ポリビニルアルコールの添加量をアクリル酸ブチル100重量部に対して20重量部に代えた以外は実施例1と

同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行し、しかも表1に示すように、機械的安定性の優れた固形分濃度45.3重量%、粘度97,300mPa·s、平均粒子径0.98μのポリアクリル酸ブチルエマルジョンが得られた。

【0029】比較例1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水147重量部、アノン性界面活性剤NEWCOL707SF(日本乳化剤(株)製)1.5重量部の他に、ポリビニルアルコール(重合度1000、鹼化度9.6.0%)3重量部を水溶液として添加し、さらに重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5重量部を添加し、窒素雰囲気下で加熱して80℃に昇温した。次に、アクリル酸ブチル100重量部を2時間かけて連続的に添加した。連続添加終了後、熟成反応を2時間行い、乳化重合を完結した。乳化重合に際しては、重合は開始したが、重合中にポリマーの沈着が起こり、凝固物が生成し、重合は安定に進行しなかった。また、表1に示すように、エマルジョンの固形分濃度も35.6重量%と低く、機械的安定性も劣るものであった。

【0030】比較例2

アクリル酸ブチル100重量部に代えて49重量部のメタクリル酸メチルと49重量部のアクリル酸2-エチルヘキシルと2重量部のアクリル酸を使用した以外は比較例1と同様にして乳化重合を行った。この際、重合は安定に進行せず、表1に示すようにエマルジョンの固形分濃度も38.4重量%と低く、また機械的安定性も劣るものであった。

【0031】比較例3

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水147重量部、アノン性界面活性剤NEWCOL707SF(日本乳化剤(株)製)1.5重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5重量部を入れ、窒素雰囲気下で加熱して80℃に昇温した。次に、アクリル酸ブチル100重量部を2時間かけて連続的に添加した。連続添加終了後、熟成反応を2時間行い、乳化重合を完結した。乳化重合に際しては、重合は安定に進行し、エマルジョンの固形分濃度も40.0重量%であったが、表1に示すように、粘度は200mPa·sと低く、平均粒子径も0.14μと小さく、しかも機械的安定性も劣るものであった。

【0032】比較例4

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水147重量部、アノン性界面活性剤NEWCOL707SF(日本乳化剤(株)製)1.5重量部、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.5重量部を入れ、窒素雰囲気下で加熱して80℃に昇温した。次に、アクリル酸ブチル100重量

部を2時間かけて連続的に添加した。連続添加終了後、ポリビニルアルコール（重合度1000、軟化度96.0%）3重量部を水溶液として添加し、その後、熟成反応を2時間行い、乳化重合を完結した。乳化重合に際しては、重合中に凝固物が生成し、重合は安定に進行しなかった。このようにして得られたエマルジョンの固形分濃度は表1に示すように、41.1重量%で、機械的安定性も劣るものであった。

【0033】比較例5

* 比較例3で得られたエマルジョンの増粘を目的とし、ポリビニルアルコール（重合度1000、軟化度96.0%）3重量部を水溶液として添加した。この際、エマルジョンとポリビニルアルコール水溶液との混合中に凝固物が生成した。得られたエマルジョンの固形分濃度は表1に示すように、36.5、5重量%で、機械的安定性も劣るものであった。

【0034】

【表1】

| | 固形分 (%) | 粘度 (mPa·s) | 平均粒子 径(μ) | 重合安定 性(%) | 機械的安 定性(%) | 安定性 総合評価 |
|------|------------|---------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| 実施例1 | 41.2 | 8,900 | 0.50 | 0.0 | 0.0 | ◎ |
| 実施例2 | 41.2 | 13,500 | 0.55 | 0.0 | 0.0 | ◎ |
| 実施例3 | 41.2 | 4,800 | 0.48 | 0.0 | 0.0 | ◎ |
| 実施例4 | 41.1 | 16,000 | 0.48 | 0.0 | 0.0 | ◎ |
| 実施例5 | 41.0 | 8,200 | 0.83 | 0.0 | 0.1 | ◎ |
| 実施例6 | 40.8 | 820 | 0.24 | 1.5 | 4.8 | ○ |
| 実施例7 | 45.3 | 87,800 | 0.88 | 0.0 | 0.0 | ◎ |
| 比較例1 | 35.8 | 1,100 | — | 10.1 | 45.4 | ×× |
| 比較例2 | 28.4 | 2,500 | — | 8.0 | 58.5 | ×× |
| 比較例3 | 40.0 | 20 | 0.14 | 0.0 | 51.2 | × |
| 比較例4 | 41.1 | 8,400 | — | 21.8 | 65.4 | ×× |
| 比較例5 | 36.5 | 480 | 0.15 | 0.4 | 47.2 | × |

安定性総合評価の基準

◎：重合性に問題なく、エマルジョンの機械的安定性に特に優れる。

○：重合性に問題なく、エマルジョンの機械的安定性に優れる。

×：重合性に問題はないが、エマルジョンの機械的安定性に劣る。

××：重合性に問題があり、安定なエマルジョンが得られない。

【0035】

【発明の効果】以上のお説明から明らかなように、本発明によれば、アクリル系単量体、スチレン系単量体およびジエン系単量体等の乳化重合を阻害することなく、安定に行うことができ、しかも従来のものに比べて粒度が高

く、機械的安定性の優れた水性エマルジョンを得ることができる。得られた水性エマルジョンは粘着剤やモルタルへの添加剤などに有用であり、産業上の価値はきわめて大きいものである。